

DERWENT-ACC-NO: 2002-286724

DERWENT-WEEK: 200233

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silicon oxide porous compact as raw material for vapor deposition film used for anti-reflective coating, comprises silicon oxide and has specified bulk specific gravity and specific surface area

PATENT-ASSIGNEE: DENKI KAGAKU KOGYO KK[ELED]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0170027 (June 7, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 2001348656 A	December 18, 2001	N/A	004 C23C 014/24

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001348656A	N/A	2000JP-0170027	June 7, 2000

INT-CL (IPC): C04B035/14, C04B038/00, C23C014/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001348656A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The porous compact comprises silicon oxide (SiO<sub>x</sub>) as main component, where x is greater than 0.8 and less than or equal to 1.5. The compact has bulk specific gravity of 0.4-1.2 and specific surface area of 10 m<sup>2</sup>/g or more.

USE - As raw material for SiO<sub>x</sub> vapor deposition film for anti-reflective coating of optical lens, gas cut-off property film for food packaging, etc.

ADVANTAGE - Uniform SiOx vapor deposition film with low vapor deposition temperature and high vapor rate is obtained. The SiOx porous compact has excellent productivity and low energy consumption during the production of vapor deposition film.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: SILICON OXIDE POROUS COMPACT RAW MATERIAL  
VAPOUR DEPOSIT FILM ANTI  
REFLECT COATING COMPRISE SILICON OXIDE SPECIFIED BULK  
SPECIFIC  
GRAVITY SPECIFIC SURFACE AREA

DERWENT-CLASS: L02 M13

CPI-CODES: L02-A02; L02-G01B; M13-F;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-084318

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-348656

(P2001-348656A)

(43)公開日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 2 3 C 14/24		C 2 3 C 14/24	E 4 G 0 1 9
C 0 4 B 35/14		C 0 4 B 35/14	4 G 0 3 0
38/00	3 0 3	38/00	3 0 3 Z 4 K 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2000-170027(P2000-170027)

(22)出願日 平成12年6月7日(2000.6.7)

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 市川 恒希

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株  
式会社大牟田工場内

(72)発明者 吉田 昭夫

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株  
式会社大牟田工場内

(72)発明者 田中 弘勝

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株  
式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 S i O x多孔質成形体

(57)【要約】

【課題】蒸着用原料として用いたときに、蒸着温度が低くかつ蒸発速度が速く、蒸着効率がよいことを特徴とするS i O x多孔質成形体を提供すること。

【構成】S i O x (0.8<x≤1.5)を含有し、かさ比重0.4~1.2、比表面積10m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする多孔質成形体。またS i O x多孔質成形体からなることを特徴とする蒸着用原料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{SiO}_x$  ( $0.8 < x \leq 1.5$ ) を主成分とし、かさ比重  $0.4 \sim 1.2$ 、比表面積  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体。

【請求項2】 球形であることを特徴とする請求項1記載の  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体。

【請求項3】 請求項1または2記載の  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体からなることを特徴とする蒸着用原料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガス遮断性フィルム、反射防止膜等に有用な  $\text{SiO}_x$  膜の蒸着用原料として好適な  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体およびそれを用いた蒸着用原料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光学レンズの反射防止等の保護膜や食品包装用のガス遮断性フィルムとして  $\text{SiO}_x$  蒸着膜が用いられている。その蒸着用原料としては、金属ケイ素と二酸化ケイ素の混合物を真空炉中で反応生成させた蒸気を凝縮させた  $\text{SiO}_x$  塊状物が用いられている。蒸着という工程上粉立ちを防ぐために粉末は用いられていない。

【0003】 しかしながら、上記の方法で得られた  $\text{SiO}_x$  塊状物は緻密であるために蒸着温度が  $1300^\circ\text{C}$  前後と比較的高く、内部応力によって割れやすく大型のものを得にくいと問題がある。また、製造工程が複雑であり、製造収率が低いと経済的に不利である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、蒸着用原料として用いたときに、蒸着温度が低くかつ蒸発速度が速く、蒸着効率が良好な  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は  $\text{SiO}_x$  ( $0.8 < x \leq 1.5$ ) を含有し、かさ比重  $0.4 \sim 1.2$ 、比表面積  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体である。特に、上記  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体が球状であることが好ましい。また、本発明の上記  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体は蒸着用原料として好適に用いることができる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の蒸着用原料としての  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体の  $x$  値は  $0.8 < x \leq 1.5$  であり、 $1.0 < x < 1.2$  がより好ましい。これは、 $x$  値が  $0.8$  以下であると、蒸着用材料として用いた時、原料残渣（金属ケイ素）が多くなり生産性が悪くなるからである。また、 $x$  値が  $1.5$  を超えると蒸着温度が高くなり生産性が悪くなる。さらに、ガス遮断性フィルムなどは、例えば積極的に酸素を導入する方法によって、蒸

着雰囲気を整えることにより蒸着膜の  $\text{SiO}_x$  の  $x$  値を  $1.5 \sim 1.8$  に上げることによって、生成される蒸着膜のガス透過性、透光性などをコントロールするので、蒸着用原料としてはそれ以下の  $x$  値であることが望ましい。

【0007】 本発明の  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体のかさ比重は  $0.4 \sim 1.2$  であり、 $0.5 \sim 0.8$  がより好ましい。これは、かさ比重が  $0.4$  未満であると、壊れやすく、また蒸着用原料として原料容器に充填できる量が少なくなるため、生産性が劣るからである。また、かさ比重が  $1.2$  を超えると緻密な成形体では、耐熱衝撃強度に劣るため破壊し粉立ちの原因となる。

【0008】 本発明の  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体の比表面積は  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、より好ましくは  $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、それによって低い蒸着温度で、蒸発速度を高くすることができ、蒸着膜の均一化をより容易に実現することができる。一方、比表面積が  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  未満であると、蒸発速度が低下する。

【0009】 本発明の蒸着原料用の  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体を製造するための  $\text{SiO}_x$  粉末は、 $x$  値が  $0.8 < x \leq 1.5$  であり、比表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、好ましくは  $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  であるものが好ましい。99%以上の高純度で  $\text{SiO}_x$  を含有することが望ましいが、生成された膜の性質に悪影響を与えない範囲で、金属不純物、及び窒素、炭素等を含んでいても良い。

【0010】 本発明に用いる  $\text{SiO}_x$  粉末は、例えば、特願平11-342813号明細書、特願2000-2288号明細書にあるような、 $\text{SiO}_x$  ガスを急冷することにより製造されたものが望ましい。こうして得られた  $\text{SiO}_x$  粉末は、非常に活性が高いため、蒸着用材料として成形体として使用した場合、蒸着温度が低く、蒸発速度が速いので有利である。

【0011】  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体を得る方法としては、特に限定されるものではないが、上記の  $\text{SiO}_x$  粉末を、加圧成形、押出、射出等の方法のいずれも用いることができるが、本発明には、加圧成形、例えば、金型成形法、CIP法が好ましい。強度を高めるために、焼結、仮焼等の処理を行うのが望ましい。

【0012】 金型成形法およびCIP成形法による成形の条件は、かさ比重  $0.4 \sim 1.2$ 、比表面積  $10 \text{ m}^2$  以上の  $\text{SiO}_x$  多孔質成形体を得られる範囲であれば特に制限はない。金型成形は  $4 \sim 8 \text{ MPa}$  でベレット化するのが好ましく、特に球状ベレット化するのが好ましい。また、CIP成形は  $50 \sim 100 \text{ MPa}$  で行うのが好ましい。圧力が低いと取り扱い時に崩れる等の問題があり、圧力が高いと割れが生じるといった問題が生じる。

【0013】 焼結および仮焼の方法としては、電気炉により  $\text{Ar}$  雰囲気中  $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$  で焼結する方法が好ましく、特に、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$  で焼結するの

が好ましい。これは、1000℃未満では焼結が進行せず強度向上が望めないからである。また、1400℃を超えると緻密化が進行しSiO<sub>x</sub>成形体の比表面積が低下するために、蒸着用原料として用いるとき蒸着温度が高くなってしまうという問題があるためである。

【0014】本発明のSiO<sub>x</sub>多孔質成形体の形状は、板状、円柱等、特に制限されるものではないが、球形であるものが好ましい。ここで、球形とは単に真球状のみを指すのではなく、例えば、ラグビーボール状のものでも差し支えない。更に詳しく述べると、アスペクト比（長軸a/短軸b）が2以下で、曲率R<a/3のものが好ましい。SiO<sub>x</sub>多孔質成形体のアスペクト比及び曲率R値が上記の範囲にあると、異常蒸発を生じるコーナー部を減少させることにより、成形体の部位による蒸発量の差が無くなり、従って蒸着膜のムラをなくすのに効果的である。

【0015】

【実施例】 以下、実施例、比較例を挙げて更に具体的に本発明を説明する。

【0016】実施例1～5、比較例1～3

特願平11-34281号明細書の実施例1に開示された方法を用いて、表1に示すx値および比表面積を有するSiO<sub>x</sub>粉末を調製した。ただし、比較例1についてはフルウチ社製SiO粉末を用いた。各SiO<sub>x</sub>粉末を\*

\*表1に示す条件にて加圧成形（理研精機社製「手動プレス機」）及び/又はCIP成形（神戸製鋼所社製「湿式冷間静水圧加圧装置」）したものを、必要に応じて電気炉（富士電波工業社製「抵抗加熱式真空加圧焼結炉」）で焼結し、SiO<sub>x</sub>多孔質成形体を得た。金型を変えることによって、円柱状及び球状の成形体を得た。

【0017】得られたSiO<sub>x</sub>多孔質成形体について、SiO<sub>x</sub>のx値、かさ比重、比表面積を以下の方法に従って評価した。それらの結果を表1に示した。

10 【0018】(1) SiO<sub>x</sub>粉末のx値は、Siのモル量をJIS-R6124（炭化ケイ素質研削材の化学分析）に準じて測定した。酸素のモル量をO/N同時分析装置（例えばLECO社「TC-136」）を用いて測定し、式、 $x = (1.75 \times O \text{ 値} / 100) / (1 - (O \text{ 値} / 100))$ 、によって、算出する。SiO<sub>x</sub>膜のx値はXPS（X線光電子分光法）で、Si2Pの結合エネルギーを測定し、SiおよびSiO<sub>2</sub>の結合エネルギーの値から算出する。

20 (2) かさ比重は成形体の寸法および重量から計算した。

(3) 比表面積は、BET法により測定した。

【0019】

【表1】

	粉体特性		成形条件			成形体特性			
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	x 値	金型 成形圧 (MPa)	CIP 成形圧 (MPa)	焼結 温度 (℃)	x 値	かさ比重	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	形状
実施例 1	80	1.1	5	90	—	1.1	0.6	70	円柱
実施例 2	80	1.1	4	0	1000	1.1	0.4	50	円柱
実施例 3	80	1.1	5	90	1400	1.1	1.2	30	円柱
実施例 4	80	1.1	5	90	1000	1.1	0.4	50	球状
実施例 5	80	1.5	5	90	1400	1.5	1.2	30	球状
比較例 1	4	1.1	5	90	1200	1.1	1.8	4	円柱
比較例 2	80	1.1	5	0	—	1.1	0.3	80	円柱
比較例 3	80	1.8	5	90	1200	1.8	0.6	35	円柱

【0020】表1に示す各SiO<sub>x</sub>多孔質成形体の特開平8-325712号公報の図1と同等の装置にて1.3×10<sup>-3</sup>Paの真空中で、蒸着温度1000、1100、1200、1300および1400℃でPETフィルムに蒸着した。

【0021】各蒸着温度における蒸発速度は試験前と試験後の原料重量差を、試験時間と蒸着された基材の面積の積で割ることにより求めた。この蒸着試験結果は図1に示した。蒸着膜のSiO<sub>x</sub>組成を上記の方法によって測定した結果、x値は蒸着用原料のSiO<sub>x</sub>多孔質成形体とほぼ同じ値であった。

40 ※【0022】実施例4で得られた蒸着フィルムは、実施例2より得られた蒸着フィルムに対して、より均一な厚みを示した。

【0023】比較例2で得られた成形体は非常に脆いため破壊しやすく、蒸着膜に粉立ちし膜にブツを生じさせるため蒸着用原料として不適切であった。また、比較例3で得られた成形体では、蒸着温度を1600℃に上げてもほとんど蒸着しなかった。

【0024】表1及び図1からわかるように、本発明のSiO<sub>x</sub>多孔質成形体は、比較例1に比べてより低い蒸着温度においても十分な蒸発速度が得られるので、蒸着

用原料として優れていることが示された。

【0025】

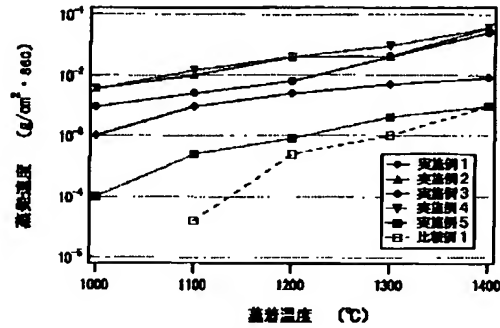
【発明の効果】本発明の、 $\text{SiO}_x$ 多孔質成形体によれば低蒸着温度、高蒸発速度で均一な $\text{SiO}_x$ 蒸着膜を得

ることが出来るので、蒸着膜の生産時のエネルギー消費が少ない、生産性に優れる等の効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】蒸着温度と蒸発速度の関係図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 今村 保男

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株  
式会社大牟田工場内

Fターム(参考) 4G019 FA11 FA15

4G030 AA37 BA32 CA07 CA09

4K029 AA11 AA25 BC07 BD00 DB05

DB07